

CATALYST FOR TRIMERIZING ETHYLENE AND METHOD FOR TRIMERIZING ETHYLENE BY USING THE SAME

Publication number: JP2002200429

Publication date: 2002-07-16

Inventor: YOSHIDA OSAMU; OKADA HISANORI; YAMAMOTO
TOSHIHIDE; MURAKITA YOSHIYUKI

Applicant: TOSOH CORP

Classification:

- International: *B01J31/22; B01J31/26; C07B61/00; C07C2/32;
C07C11/107; C07B61/00; B01J31/16; B01J31/26;
C07B61/00; C07C2/00; C07C11/00; C07B61/00; (IPC1-
7): C07B61/00; B01J31/22; B01J31/26; C07C2/32;
C07C11/107*

- European:

Application number: JP20010285187 20010919

Priority number(s): JP20010285187 20010919; JP20000333553 20001027

Report a data error here

Abstract of JP2002200429

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture 1-hexene from ethylene in high yield with high selectivity. **SOLUTION:** This catalyst is obtained by bringing a compound having two or more hydroxyl groups into contact with an alkyl group-containing compound to obtain a reaction product and bringing the reaction product into contact with the chromium complex shown by $ACrB_n$ (wherein n is an integer of 1-3; A is a neutral multidentate ligand having a tripodal structure; Cr is chromium atom; B is one or more selected from the group consisting of hydrogen atom, halogen atom and a straight or branched chain alkyl group).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-200429

(P2002-200429A)

(43) 公開日 平成14年7月16日 (2002.7.16)

(51) IntCl. ⁷	識別番号	F I	ページ (参考)
B 0 1 J 31/22		B 0 1 J 31/22	Z 4 G 0 6 9
31/26		31/26	Z 4 H 0 0 6
C 0 7 C 2/32		C 0 7 C 2/32	4 H 0 3 9
11/107		11/107	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0
		審査請求	未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁)
(21) 出願番号	特願2001-285187 (P2001-285187)	(71) 出願人	000003300 東ソー株式会社 山口県新南陽市開成町4560番地
(22) 出願日	平成13年9月19日 (2001.9.19)	(72) 発明者	吉田 統 三重県桑名市新西方5-304
(31) 優先権主張番号	特願2000-333553 (P2000-333553)	(72) 発明者	岡田 久則 三重県四日市市垂坂町366-1
(32) 優先日	平成12年10月27日 (2000.10.27)	(72) 発明者	山本 敏秀 三重県四日市市別名3丁目b-1
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(72) 発明者	村北 栄之 三重県四日市市別名3丁目d-1

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレンの三量化触媒及びこの触媒を用いたエチレンの三量化方法

(57) 【要約】

【課題】 エチレンから効率よく、かつ高選択的に1-ヘキセンを製造する。

【解決手段】 2個以上のヒドロキシ基を有する化合物とアルキル基含有化合物を接触させ、更に下式一般式

(1)

 $A C r B_n$ (1)

(式中、nは1〜3の整数である。Aは三脚型構造を有する中性の多座配位子であり、Crはクロム原子、Bは水素原子、ハロゲン原子、及び直鎖もしくは分岐状のアルキル基からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で示される三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体を接触させることにより得られる触媒を用いる。

【特許請求の範囲】

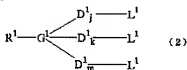
【請求項1】2個以上のヒドロキシ基を有する化合物とアルキル基含有化合物と、更に下記一般式(1)



(式中、nは1～3の整数である。Aは三脚型構造を有する中性の多座配位子であり、Cはクロム原子、Bは水素原子、ハロゲン原子、及び炭素数1～10の直鎖もしくは分岐状のアルキル基からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で示される三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体を接触させることにより得られるエチレンの三量化触媒。

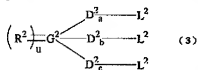
【請求項2】三脚型構造を有する中性の多座配位子が、下記一般式(2)

【化1】



(式中、j, k, mはそれぞれ独立して0～6の整数である。D¹はそれぞれ独立して置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、L¹はそれぞれ独立して周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を表す。また、G¹は炭素またはケイ素、R¹は水素原子、炭素数1～10のアルキル基または炭素数6～10のアリール基を表す。)または下記一般式(3)

【化2】



(式中、a, b, cはそれぞれ独立して0～6の整数であり、uは0または1の整数である。D²はそれぞれ独立して置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、L²はそれぞれ独立して周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を表す。また、G²は窒素原子またはリン原子、R²は炭素原子またはイオウ原子を表す。)で示される三座配位子であることを特徴とする請求項1に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項3】三脚型構造を有する中性の多座配位子がf a c i a lに配位したクロム錯体を用いることを特徴とする請求項1または2に記載のエチレンの三量化触媒。

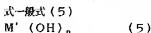
【請求項4】アルキル基含有化合物が、下記一般式(4)



(式中、pは0<p≤3であり、qは0≤q<3であって、しかもp+qは1～3である。Mはリチウム、マグネシウム、亜鉛、ホウまたはアルミニウムを表し、Rは炭素数1～10のアルキル基からなる群より選ばれる

1種以上を表し、Xは水素原子、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で示される化合物であることを特徴とする請求項1～3に記載のエチレンの三量化触媒。

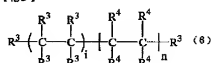
【請求項5】2個以上のヒドロキシ基を有する化合物が、炭素数1～20個の炭化水素基と2個以上のヒドロキシ基を有するジオールもしくはポリオール、または下記一般式(5)



(式中、M'は周期表の2族～3族の元素で、nはM'の価数に等しい。)で示される化合物であることを特徴とする請求項1～4に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項6】2個以上のヒドロキシ基を有する化合物が、下記一般式(6)

【化3】



(式中、iは0～2000の整数であり、nは1～2000の整数である。R²は水素または炭素数1～10のアルキル基であり、各々同一でも異なっても良く、R⁴は水素またはヒドロキシル基であり、かつR⁴の少なくとも一つは必ずヒドロキシル基である。更に、iが1以上の時、交互共重合体、ランダム共重合体もしくはブロック共重合体である。)で示される化合物であることを特徴とする請求項1～4に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項7】請求項1～6に記載のエチレンの三量化触媒の存在下で、エチレンを三量化することを特徴とするエチレンの三量化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エチレンの三量化触媒及びこの触媒を用いたエチレンの三量化方法に関する。更に詳しくは、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)の原料モノマーとして有用な1-ヘキセンをエチレンから効率よく、かつ高選択的に製造するエチレンの三量化触媒、及びその触媒を用いたエチレンの三量化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】エチレンを三量化して1-ヘキセンを得る方法において、クロム化合物を触媒として用いることは公知である。例えば、特開昭62-265237号公報にはクロム化合物、ポリヒドロカルビルアルミニウムオキシド及びドナー配位子からなる触媒系が開示されている。特開平6-239920号公報には、クロム化合物、ヒロール含有化合物、金属アルキル化合物及びハラ

イドからなる触媒系が、また特開平8-59732号公報には、クロム化合物、金属アルキル化合物及び酸アミドまたはイミド化合物からなる触媒系が開示されている。

【0003】また、特開平6-298673号公報には、クロミウム塩の多座配位子であるホスフィン、アルシン及び/またはスチビンの配位錯体とアルミノキサンからなる触媒が開示されている。更に、特開平10-7712号公報には、特定の窒素配位子が配位したクロムの塩素錯体やアルキル錯体とアルミニウム化合物からなる触媒が、特開平10-231317号公報には、環状ポリアミンまたはヒドトロリス（ピラソリル）ポレートが配位したクロム錯体とアルキルアルミニウム化合物からなる触媒が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特開昭62-265237号公報に記載の方法では、1-ヘキセンと同時にポリエチレンが多く副生成する欠点がある。特開平6-239920号公報に記載の方法は、ポリエチレンの副生成が少なく、この点ではかなり改善しているが、触媒の構成成分であるピロール含有化合物は、空気に対して極めて不安定な物質であるため着色して劣化しやすいため取り扱いが難しく、更に反応終了後には着色成分を除去するための処理または新たな装置を必要とする等、工業的な触媒としては十分なものではなかった。特開平8-59732号公報に記載の方法では、触媒の構成成分である酸アミドまたはイミド化合物の化合物群の中で活性を得るには、ある特定のイミド化合物（マレイミド）を用いる必要がある。マレイミドは溶解性が低いため触媒調製が煩雑であり、マレイミドは入手が難しいばかりか高価であり、経済性の面においても問題がある。特開平6-298673号公報に記載の方法では、実施例の再現性に問題がある。特開平10-7712号公報に記載の方法は、触媒活性が低いという問題がある。特開平10-231317号公報に記載の方法は、ポリエチレンの生成が多く、オリゴマー中の1-ヘキセンの選択性も低いという欠点がある。

【0005】本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的はしLDPPEの原料モノマーとして有用な1-ヘキセンをエチレンから効率的、かつ高選択的に製造し、しかも取り扱いの容易なエチレンの三量化触媒、及びこの触媒を用いたエチレンの三量化方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するため鋭意検討を行った結果、2個以上のヒドロキシ基を有する化合物とアルキル基含有化合物と特定の多座配位子が配位したクロム錯体との接触によって得られる三量化触媒は、安定で取り扱いが容易であり、しかもこれを用いると高い活性でエチレンの三量化反応

が進行し、高選択的に1-ヘキセンが生成することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち本発明は、2個以上のヒドロキシ基を有する化合物とアルキル基含有化合物と三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体との接触によって得られるエチレンの三量化触媒及びこれを用いたエチレンの三量化方法に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】次に、本発明について更に詳しく説明する。

【0009】本発明においては、エチレンの三量化触媒を構成する一成分として、下記一般式(1)

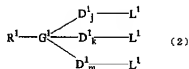


(式中、nは1〜3の整数である。Aは三脚型構造を有する中性の多座配位子であり、Crはクロム原子、Bは水素原子、ハロゲン原子、及び炭素数1〜10の直鎖もしくは分岐状のアルキル基からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で示される三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体が用いられる。

【0010】ここで、クロム錯体に配位させる三脚型構造を有する中性の多座配位子として用いられるものは特に限定されないが、例えば、下記一般式(2)

【0011】

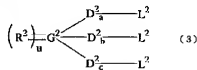
【化4】



(式中、j, k, mはそれぞれ独立して0〜6の整数である。D¹はそれぞれ独立して置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、L¹はそれぞれ独立して周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を表す。また、G¹は炭素またはケイ素、R¹は水素原子、炭素数1〜10のアルキル基または炭素数6〜10のアリール基を表す。)または下記一般式(3)

【0012】

【化5】



(式中、a, b, cはそれぞれ独立して0〜6の整数であり、uは0または1の整数である。D²はそれぞれ独立して置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、L²はそれぞれ独立して周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を表す。また、G²は窒素原子またはリン原子、R²は酸素原子またはイオウ原子を表す。)で示される三座配位子が好適なものとし

[10018] 更に、周期表14族、15族、16族または17族元素を含む含有複素環基を持つ3座配位子としては、トリフルアルタン、トリス（5-メチル-2-フルリル）メタン、トリス（5-エチル-2-フルリル）メタン、トリス（5-プロチル-2-フルリル）メタン、1, 1, 1-トリフルアルタン、トリフルアルミン、トリフルアルホスフィン、トリフルアルホスフィンオキシド等の含酸素3座配位子類、トリス（チニル）メタン等の含イオウ3座配位子類、トリス（1-ビラゾリル）メタン、トリス（3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル）メタン、トリス（3, 5-ジイソプロピル-1-ビラゾリル）メタン、トリス（3, 5-ジフェニル-1-ビラゾリル）メタン、1, 1, 1-トリス（3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル）エタン、1, 1, 1-トリス（3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル）プロパン、1, 1, 1-トリス（3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル）ブタン、トリス（2-ビリジル）メタン、トリス（6-メチル-2-ビリジル）メタン、トリス（2-ビリジル）アミン、トリス（2-ビリジル）ホスフィン、トリス（2-ビリジル）ホスフィンオキシド、トリス（2-ビリジル）ヒドロキシメタン、トリス（1-イミダゾリル）メタン、トリス（3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル）メタン、トリス（3, 5-ジエチル-1-ビラゾリル）メタン、トリス（3, 4, 5-トリメチル-1-ビラゾリル）メタン、トリス（3, 5-ジメチル-4-n-ブチル-1-ビラゾリル）メタン、トリス（3-フェニル-5-メチル-1-ビラゾリル）メタン、トリス（3-（4-トリル）-5-メチル-1-ビラゾリル）メタン、トリス（3-（4-アニル）-5-メチル-1-ビラゾリル）メタン、トリス（3-（2-ビリジル）-5-メチル-1-ビラゾリル）メタン、トリス（3-（3-ビリジル）-5-メチル-1-ビラゾリル）メタン、トリス（3-（4-ビリジル）-5-メチル-1-ビラゾリル）メタン、トリス（3-フェニル-1-ビラゾリル）メタン、トリス（3-フェニル-1-ビラゾリル）メタン、メチル-トリス（3-エチル-1-ビラゾリル）メタン、メチル-トリス（3-フェニル-

ンクロムトリクロライド (III)、トリス (3- (3-ヒジリル) -5-メチル-1-ヒラゾリル) メタンクロムトリクロライド (III)、トリス (3- (4-ヒジリル) -5-メチル-1-ヒラゾリル) メタンクロムトリクロライド (III) 等が用いられる。

【0022】本発明において、上記の三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体の合成法は特に限定されるものではないが、例えば、多座配位子とクロム化合物とから公知の錯体形成法 [例えば、Inorg. Chem., 25, 1080 (1986) 等] により容易に合成することができる。この場合、使用できるクロム化合物としては特に限定されるものではないが、例えば、塩化クロム (III)、塩化クロム (II)、臭化クロム (III)、臭化クロム (II)、ヨウ化クロム (III)、ヨウ化クロム (II)、フッ化クロム (III)、フッ化クロム (II)、トリス (テトラヒドロフラン) クロムトリクロライド (III)、トリス (1, 4-ジオキサン) クロムトリクロライド (III)、トリス (ジエチルエーテル) クロムトリクロライド (III)、トリス (ピリジン) クロムトリクロライド (III)、トリス (アセトニトリル) クロムトリクロライド (III) 等が挙げられる。

【0023】前記の多座配位子とクロム化合物を反応させ、クロム錯体を形成させる際のクロム金属の濃度は特に制限されない。また、ここで用いられる溶媒としては特に限定されるものではないが、有機溶媒が好ましく用いられる。例えば、ベンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサン、デカリン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、塩化メチレン、クロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類が挙げられる。また、上記溶媒はそれぞれ単独で使用するのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0024】また、錯体形成反応は、-80℃から使用する反応溶媒の沸点までの任意の温度で行われ、好ましくは20～200℃である。反応溶媒の沸点以上の温度で錯形成反応を行う場合には、加圧下で行うこともできる。反応時間は特に制限されず、通常1分～48時間、好ましくは5分～24時間である。なお、反応時のすべての操作は、空気と水分を避けて行なうことが望ましい。また、原料及び溶媒は十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0025】更に別合成法として、上記の方法により合成した三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロムハロゲン錯体を原料に、アルキル金属化合物や金属ドワード化合物を溶媒中で反応させて、本発明の三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体を合成してもよい。

【0026】多座配位子が配位したクロム錯体は、通常固体として沈殿するので、ろ別により反応溶媒から分離できる。更に、必要に応じて、上記溶媒を用いて洗浄を行い、次いで乾燥しエチレンの三量体触媒の構成成分の一つであるクロム錯体が合成される。なお、沈殿しない場合は、溶媒留、食溶媒の添加あるいは溶媒処理等により沈殿させることができる。

【0027】本発明においては、三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体のうち、その多座配位子がfacialに配位したクロム錯体を用いることが好ましい。多座配位子がfacialに配位したクロム錯体を用いることにより、ポリエチレンの副生が抑えられる等の効果が認められる。ここで、多座配位子がfacialに配位した錯体とは、多座配位子により3つの配位座が占有された6配位八面体型錯体の異性体の一つである [化学選書 有機金属化学—基礎と応用—、143頁 (裳華房)]。即ち、多座配位子により3つの配位座が占有された6配位八面体型錯体において、多座配位子が、3つの配位座が互いにシス位になるような配置で配位していることを意味する。

【0028】本発明において使用されるアルキル基含有化合物は特に限定されるものではないが、例えば、下記一般式 (4)



(式中、pは0<p≤3であり、qは0≤q<3であって、しかもp+qは1～3である。Mはリチウム、マグネシウム、亜鉛、ボロンまたはアルミニウムを表し、Rは炭素数1～10のアルキル基からなる群より選ばれる1種以上を表し、Xは水素原子、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれる1種以上を表す。) で示される化合物が好適なものとして挙げられる。上記一般式 (4) において、炭素数1～10のアルキル基は特に限定されるものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基またはオクチル基等が挙げられる。アルコキシ基としては特に限定されるものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピル基またはフェニル基等が挙げられる。アリール基としては特に限定されるものではないが、例えば、フェニル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては特に限定されるものではないが、例えば、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素が挙げられる。

【0029】なお、上記一般式 (4) において、MがAlで、pとqがそれぞれ1、5のとき、 $AlR_{1.5}X_{0.5}$ となる。このような化合物は、理論的には存在しないが、通常、慣用的に $Al_1R_3X_3$ のセスキ体として表現されており、これらの化合物も本発明に含まれる。

【0030】上記一般式 (4) で示されるアルキル基含有化合物としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、se

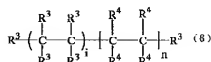
c-ブチルチウム、tert-ブチルチウム、ジエチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、エチルクロロマグネシウム、エチルプロモマグネシウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛、トリメチルボラン、トリエチルボラン、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、ジメチルエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムとドリド、ジイソブチルアルミニウムとドリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジシクロヘキシルフェニルアルミニウム、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジシクロヘキシルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド等が挙げられる。これらのうち入手の容易さ及び活性の面から、トリアルキルアルミニウム化合物が好ましく用いられ、更に好ましくはトリエチルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウムやトリ-n-オクチルアルミニウム等が用いられる。これらのアルキル基含有化合物は単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。アルキル基含有化合物の使用量は、クロム錯体1モルに対して0.1~10000当量であり、好ましくは3~3000当量、より好ましくは5~2000当量である。

【0031】本発明で用いられる2個以上のヒドロキシ基を有する化合物として、炭素数1~20個の炭化水素基と2個以上のヒドロキシ基を有するジオールもしくはポリオールを用いることができ、特に限定されるものではないが具体的に、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘプタンジオール、オクタジオール、ノナンジオール、デカンジオール、エイコサジオール、ブタントリオール、ペンタントリオール、オクタデカンジオール等が挙げられる。更に、2個以上のヒドロキシ基を有する化合物として、下式一般式(5)M'(OH)_n。(5)

(式中、M'は周期表の2族~3族の元素で、nはM'の価数に等しい。)を用いることができ、特に限定されるものではないが具体的には、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム等が挙げられる。また、更に本発明で用いられる2個以上のヒドロキシ基を有する化合物としては、下式一般式(6)

【0032】

【化6】



(式中、iは0~2000の整数であり、nは1~2000の整数である。R³は水素または炭素数1~10のアルキル基であり、各々同一でも異なっても良く、R⁴は水素またはヒドロキシル基であり、かつR⁴の少なくとも一つは必ずヒドロキシル基である。更に、iが1以上の時、交互共重合体、ランダム共重合体もしくはブロック共重合体である。)で表わされるものを用いることができる。特に限定されるものではないが具体的には、例えば、ポリビニルアルコールやエチレン-ビニルアルコール共重合体等が挙げられる。

【0033】本発明で用いられる2個以上のヒドロキシ基を有する化合物は、クロム錯体1モルに対してヒドロキシ基が0.01~10000当量であり、好ましくは0.05~5000当量、より好ましくは0.1~10000当量である。

【0034】本発明におけるエチレンの三量化反応は、例えば2個以上のヒドロキシ基を有する化合物とアルキル基含有化合物を前もって接触させ、前記のクロム錯体と接触させた後、エチレンを接触させることにより行うことができる。この場合の接触方法は特に制限されないが、例えば、三量化反応の原料であるエチレンの存在下に2個以上のヒドロキシ基を有する化合物とアルキル基含有化合物を接触させ、更にクロム錯体を接触させて三量化反応を行う方法がとられる。これらの混合順序は特に制限されない。

【0035】当該三量化触媒を調整する際のクロム錯体の濃度は特に制限されないが、通常、溶液1あたり0.001マイクロモル~100ミリモル、好ましくは0.01マイクロモル~10ミリモルの濃度で使用される。0.001マイクロモルより小さい触媒濃度では十分な活性が得られず、逆に100ミリモルより大きい触媒濃度では触媒活性が増加せず経済的でない。当該三量化触媒を調整する際の温度は-100~250℃、好ましくは0~200℃である。接触時間は特に制限されず、1分~24時間、好ましくは2分~2時間である。接触時に用いられる溶媒としては、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、デカリン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、トリメチルベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類

及び塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン等の塩素化炭化水素類が挙げられる。また、反応生成物、即ち、1-ヘキセンを溶媒として用いることもできる。これらの溶媒は、それぞれ単独で利用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。ここで、エチレンの三量体反応時のクロム錯体濃度をコントロールする目的で、必要に応じて濃縮や希釈しても差し支えない。なお、投料時のすべての操作は、窒素下で行なうことが望ましい。原料及び溶媒は十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0036】本発明におけるエチレンの三量体反応の温度は、 $-100\sim 250^{\circ}\text{C}$ であるが、好ましくは $0\sim 200^{\circ}\text{C}$ である。反応圧力は、反応系がエチレン雰囲気であれば特に制限されないが、通常、 $0.01\sim 3000\text{ kg/cm}^2$ であり、好ましくは $0.1\sim 300\text{ kg/cm}^2$ である。反応時間は、通常、5秒～6時間である。また、エチレンは、前記の圧力を保つように連続的に供給してもよいし、反応開始時に前記圧力で封入して反応させてもよい。原料ガスであるエチレンには、反応に不活性なガス、例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム等が含まれていても何ら差し支えない。なお、エチレン三量体反応のすべての操作は、空気と水分を避けて行うことが望ましい。エチレンは十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0037】本反応は、回分式、半回分式、連続式のいずれでも実施できる。エチレンの三量体反応終了後、反応液に、例えば、水、アルコール、水酸化ナトリウム水溶液等の失活剤を添加して反応を停止させることができる。失活した際クロム触媒は公知の脱処理方法、例えば、水またはアルカリ水溶液による抽出等で除去できる。生成した1-ヘキセンは、公知の抽出法や蒸留法により反応液より分離される。また、副生するポリエチレンは、反応液出口で公知の遠心分離法や1-ヘキセンを蒸留分離する際の残渣として分離除去することができる。

【0038】

【実施例】以下に、本発明を実施例により詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の概要を示すもので、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0039】IR測定：IRは、島津製作所製 赤外分光光度計 (FTIR-8100) を用いて、ヌジオール法で測定した。

【0040】ガスクロマトグラフィーによる分析：反応液中に含まれる炭素数4～8の生成物の定量は、GLサイエンス製 TC-1のカラムを装着した島津製作所製のガスクロマトグラフ (GC-14A) を用いて分析した。分析条件は、窒素キャリアを用い、インジェクション温度 280°C 、検出器温度 280°C に設定し、内部標準としてn-ヘプタンを用いた。分析は、このガスクロマトグラフに反応液を $1.0\mu\text{l}$ 注入した後、カラムの

温度を 40°C から 250°C まで昇温することにより行った。

【0041】また、炭素数10以上の生成物は、上記ガスクロマトグラフとは別用途用意したGLサイエンス製 TC-1のカラムを装着した島津製作所製 ガスクロマトグラフ (GC-14A) を用いて分析した。分析条件は、窒素キャリアを用い、インジェクション温度 300°C 、検出器温度 300°C に設定し、内部標準としてn-ヘプタンを用いた。分析は、このガスクロマトグラフに反応液を $1.5\mu\text{l}$ 注入した後、カラムの温度を 50°C から 300°C まで昇温することにより行った。

【0042】気体中に含まれる生成物は、クロムパック製 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ のカラムを装着した島津製作所製 ガスクロマトグラフ (GC-9A) を用いて分析した。分析条件は、窒素キャリアを用い、インジェクション温度 200°C 、検出器温度 200°C 及びカラム温度 120°C に設定し、絶対検量線法を用いた。分析は、このガスクロマトグラフに回収した気体を 0.2 ml 注入することにより行った。

【0043】参考例1

内容積 100 ml のシュレンク管に、J. Amer. Chem. Soc., 92, 5118 (1970)に記載の方法で合成した三脚型構造を有するトリス (3, 5-ジメチル-1-ヒラゾリル) メタン 126 mg 、トリス (テトラヒドロフラン) クロムトリクロライド (III) 143 mg 、テトラヒドロフラン 20 ml を加え、窒素雰囲気下で12時間攪拌した。生成した結晶をろ別し、トリス (3, 5-ジメチル-1-ヒラゾリル) メタンクロムトリクロライド (III) を得た (IR (ヌジオール) : 1565 cm^{-1})。以下、この錯体を錯体Aと称する。

【0044】参考例2

内容積 100 ml のシュレンク管に、J. Amer. Chem. Soc., 92, 5118 (1970)に記載の方法を用いて合成した三脚型構造を有するトリス (3-フェニル-5-メチル-1-ヒラゾリル) メタン 346 mg 、トリス (テトラヒドロフラン) クロムトリクロライド (III) 255 mg 、テトラヒドロフラン 25 ml とトルエン 20 ml を加え、窒素雰囲気下で24時間 95°C で攪拌した。生成した結晶をろ別し、トリス (3-フェニル-5-メチル-1-ヒラゾリル) メタンクロムトリクロライド (III) を得た (IR (KB r) : 1566 cm^{-1})。以下、この錯体を錯体Bと称する。

【0045】参考例3

内容積 100 ml のシュレンク管に、J. Amer. Chem. Soc., 92, 5118 (1970)に記載の方法を用いて合成した三脚型構造を有するトリス (3-フェニル-1-ヒラゾリル) メタン 120 mg 、トリス (テトラヒドロフラン) クロムトリクロライド (I

II) 94 mg、トルエン18 ml)を加え、窒素雰囲気下で12時間100℃で攪拌した。生成した結晶をろ別し、トリス(3-フェニル-1-ピラゾリル)メタンクロマトクロライド(III)を得た(IR(KBr): 1540 cm⁻¹)。以下、この錯体を錯体Cと称する。

【0046】参考例4

内容積100 mlのシュレンク管に、J. Amer. Chem. Soc., 92, 5118 (1970)に記載の方法を用いて合成した三脚型構造を有するトリス(3-(4-トリル)-1-ピラゾリル)メタン 400 mg、トリス(テトラヒドロフラン)クロマトクロライド(III) 295 mg、トルエン30 mlを加え、窒素雰囲気下で12時間100℃で攪拌した。生成した結晶をろ別し、トリス(3-(4-トリル)-1-ピラゾリル)メタンクロマトクロライド(III)を得た(IR(KBr): 1541 cm⁻¹)。以下、この錯体を錯体Dと称する。

【0047】比較例1

温度計及び攪拌装置を備えた内容積1000 mlのステンレス製耐圧反応容器に、参考例1で合成した錯体Aとトリ-n-オクチルアルミニウムのトルエン溶液を導入した後、トルエンを加えて反応液量を250 mlとした。1000 rpmで攪拌しながら反応容器内の温度を80℃にして、反応器内のエチレン圧をゲージ圧で40 kg/cm²に維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。その後、反応容器中に水を窒素で圧入することにより触媒を失活させて反応を停止した。反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液及び回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。反応条件及び結果を表1、表2に示す。

【0048】実施例1

温度計及び攪拌装置を備えた内容積1000 mlのステンレス製耐圧反応容器に、参考例1で合成した錯体Aを入れ、トリ-n-オクチルアルミニウムとエチレンジオールを混合した均一なトルエン溶液を加えた後、トルエンを加えて反応液量を250 mlとした。1000 rpmで攪拌しながら反応容器内の温度を80℃にして、反応器内のエチレン圧をゲージ圧で40 kg/cm²に

維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。その後、反応容器中に水を窒素で圧入することにより触媒を失活させて反応を停止した。反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液及び回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。反応条件及び結果を表1、表2に示す。

【0049】実施例2

温度計及び攪拌装置を備えた内容積1000 mlのステンレス製耐圧反応容器に、参考例1で合成した錯体Aを入れ、トリ-n-オクチルアルミニウムとA1(OH)₃を混合した均一なトルエン溶液を導入した後、トルエンを加えて反応液量を250 mlとした。1000 rpmで攪拌しながら反応容器内の温度を80℃にして、反応器内のエチレン圧をゲージ圧で40 kg/cm²に維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。その後、反応容器中に水を窒素で圧入することにより触媒を失活させて反応を停止した。反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液及び回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。反応条件及び結果を表1、表2に示す。

【0050】実施例3

温度計及び攪拌装置を備えた内容積1000 mlのステンレス製耐圧反応容器に、参考例1で合成した錯体Aを入れ、トリ-n-オクチルアルミニウムとポリビニルアルコール(Mn=500)127 mgを混合したトルエン溶液を導入した後、トルエンを加えて反応液量を250 mlとした。1000 rpmで攪拌しながら反応容器内の温度を80℃にして、反応器内のエチレン圧をゲージ圧で40 kg/cm²に維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。その後、反応容器中に水を窒素で圧入することにより触媒を失活させて反応を停止した。反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液及び回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。反応条件及び結果を表1、表2に示す。

【0051】

【表1】

実験番号	錯体	ヒドロキシ化合物/C ₂	
		(モル比)	
比較例1	錯体A	0(なし)	
実施例1	錯体A	80(エチレンジオール)	
実施例2	錯体A	6(Al(OH) ₃)	
実施例3	錯体A	6(ポリビニルアルコール(500))	

(6) 0.01モルアルコール(Mn=500)を177 mg使用。

アルキル基含有化合物: 比較例1、実施例1〜3で、360 mmol/lのn-C₈H₁₇Alのトルエン系6.25 ml使用。

【表2】

表2. エチレン3量化反応の結果

実験番号	1-ヘキセン活性		オリゴマー/生成物	オリゴマー分率 (wt%)			α-純度(%)
	[kg/cm ² -Gr/h]	[kg/L-無溶媒/h]		G4	G6	C8以上	
比較例1	11.4	14.3	<0.1	0.1	77.2	22.7	99.8
実施例1	17.7	22.3	<0.1	0.1	82.0	17.9	99.7
実施例2	28.8	37.8	0.1	0.1	86.6	13.3	99.8
実施例3	28.8	37.4	0.1	0.1	80.8	19.1	99.6

(※)オリゴマー中の1-ヘキセン

反応条件: 触媒(0.25 μmol); Al/Crモル比(350); エチレン(40 kg/cm²); 反応温度(80°C); 90分; 撹拌速度(1000rpm).

比較例2

温度計及び撹拌装置を備えた内容積150mlのガラス製耐圧反応容器に、参考例2で合成した錯体Bとトリ-n-オクチルアルミニウムのトルエン溶液を導入した後、トルエンを加えて反応液量を80mlとした。1000rpmで撹拌しながら反応容器内の温度を80°Cにして、反応器内のエチレン圧をゲージ圧で5kg/cm²に維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。その後、反応器中に水を窒素で圧入することにより触媒を失活させて反応を停止した。反応器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液及び回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。反応条件及び結果を表3、表4に示す。

【0052】実施例4

温度計及び撹拌装置を備えた内容積150mlのガラス製耐圧反応容器に、参考例2で合成した錯体Bを入れ、トリ-n-オクチルアルミニウムとAl(OH)₃を混合した均一なトルエン溶液を導入した後、トルエンを加えて反応液量を80mlとした。1000rpmで撹拌しながら反応容器内の温度を80°Cにして、反応器内のエチレン圧をゲージ圧で5kg/cm²に維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。その後、反応器中に水を窒素で圧入することにより触媒を失活させて反応を停止した。反応器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液及び回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。反応条件及び結果を表3、表4に示す。

【0053】実施例5

温度計及び撹拌装置を備えた内容積150mlのガラス

製耐圧反応容器に、参考例3で合成した錯体Cを入れ、トリ-n-オクチルアルミニウムとAl(OH)₃を混合した均一なトルエン溶液を導入した後、トルエンを加えて反応液量を80mlとした。1000rpmで撹拌しながら反応容器内の温度を80°Cにして、反応器内のエチレン圧をゲージ圧で5kg/cm²に維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。その後、反応器中に水を窒素で圧入することにより触媒を失活させて反応を停止した。反応器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液及び回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。反応条件及び結果を表3、表4に示す。

【0054】実施例6

温度計及び撹拌装置を備えた内容積150mlのガラス製耐圧反応容器に、参考例4で合成した錯体Dを入れ、トリ-n-オクチルアルミニウムとAl(OH)₃を混合した均一なトルエン溶液を導入した後、トルエンを加えて反応液量を80mlとした。1000rpmで撹拌しながら反応容器内の温度を80°Cにして、反応器内のエチレン圧をゲージ圧で5kg/cm²に維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。その後、反応器中に水を窒素で圧入することにより触媒を失活させて反応を停止した。反応器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液及び回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。反応条件及び結果を表3、表4に示す。

【0055】

【表3】

表3. エチレン3量化反応の仕込み組成

実験番号	触媒	トリn-オクチル化合物/Cr
比較例2	錯体B	(B)
実施例4	錯体B	6[Al(C ₈ H ₁₇) ₃]
実施例5	錯体C	6[Al(C ₈ H ₁₇) ₃]
実施例6	錯体D	6[Al(C ₈ H ₁₇) ₃]

アルキル基含有化合物: 比較例2、実施例4〜6で、360mmol/10Xn-C8H₁₇Alのトルエン8.25ml使用

【表4】

表4. エチレン3量化反応の結果

実験番号	1-ヘキセン活性		オリマー/生成物 (wt%)	オリマー分率 (wt%)			α -純度(%)
	[kg/g Cr/h]	[kg/l 原料溶液/h]		C4	C6	C8以上	
比較例2	1.4	5.0	<0.1	12.0	65.2	22.7	99.8
実施例4	3.6	13.0	0.1	0.1	69.2	10.7	99.8
実施例5	4.7	16.5	0.1	0.1	69.5	10.4	99.8
実施例6	3.7	13.3	0.1	0.1	67.2	12.7	99.8

(*)106オリマー中の1-ヘキセン

反応条件: 觸媒(0.25 μ mol); Al/Crモル比(360); エチレン(bkg/cm²), 反応液量(80ml); 80°C; 30分; 攪拌速度(1000rpm).

【発明の効果】本発明によれば、2個以上のヒドロキシ基を有する化合物とアルキル基含有化合物を接触させ、更に三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体とを接触させることにより得られるエチレンの

三量化触媒は、安定で取り扱いが容易であり、しかもこれを用いるとエチレンから効率よく、かつ高選択的に1-ヘキセンを製造することができる。

フロントページの続き

Dターム(参考) 4G069 A406 BA21A BA21B BA22A
 BA22B BA27A BA27B BB05A
 BB05B BC16A BC16B BC58A
 BC58B BE01A BE01B BE06A
 BE06B BE13A BE13B BE22A
 BE33A BE34B BE35A BE38A
 BE38B BE40A BE45A BE46B
 BE48A CB47
 4H006 A402 AC21 BA09 BA14 BA29
 BA44 BA47 BA63 BA81
 4H039 CA19 CL19